

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

View: Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#)

☐ [Email this to a friend](#)

Title: JP0256251A2:

Derwent Title: Rare earth metal-supported nanosized (host-guest) composites with excellent luminescent properties not causing white turbidity on dispersion into media [\[Derwent Record\]](#)

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection ⁱ

Inventor: None

Assignee: None

Published / Filed: 2000-09-19 / 1999-03-09

Application Number: JP1999000062298

IPC Code: C07C 49/92; C01B 33/38; 2,882,244 and US A 3,130,007, respectively[6]
onmouseover="window.status=this.title;return true;"
onmouseout="window.status="";return true;">C01B 39/20; C01F 7/00; C07C 45/77;
C07C 311/48; G01N 21/76; C07F 5/00; C09K 11/06;



[High Resolution](#)

ECLA Code: None

Priority Number: 1999-03-09 JP1999000062298

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP0256251A2	2000-09-19	1999-03-09	
1 family members shown above				

Other Abstract Info: None



[Nominate this for the Gallery...](#)



⑫ 公開特許公報(A)

平2-56251

⑤ Int. Cl.⁵B 01 J 35/10
23/88
C 10 G 45/04

識別記号

3 0 1 E
A

庁内整理番号

8017-4G
8519-4H※

④ 公開 平成2年(1990)2月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

⑤ 発明の名称 重質炭化水素油の水素化処理触媒組成物ならびにそれを用いる水素
化処理方法

② 特 願 昭63-205510

② 出 願 昭63(1988)8月18日

⑦ 発 明 者 山 崎 初 太 郎 埼玉県蓮田市西新宿4-72-8
 ⑦ 発 明 者 富 野 武 茨城県岩井市矢作3004-71
 ⑦ 発 明 者 薄 井 一 司 千葉県野田市岩名1-62-10
 ⑦ 発 明 者 吉 成 知 博 埼玉県浦和市元町3丁目32-25-201
 ⑦ 出 願 人 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
 ⑦ 出 願 人 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 加 藤 孝
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

重質炭化水素油の水素化処理触媒組成物ならび
にそれを用いる水素化処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 多孔質耐火性酸化物に水素化活性成分を担持させて成り、その特性が(1)平均細孔直径が130～250 Åであり、(2)平均細孔直径±30 Åの直径を有する細孔が全細孔容積の30%以上60%未満の範囲にあり、(3)細孔直径80 Å以下の直径の細孔容積が全細孔容積の13%以下であり、(4)細孔直径350 Å以上の直径の細孔容積が全細孔容積の25%以下であり、(5)触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることを特徴とする重質炭化水素油の水素化処理触媒組成物。

2) 重質炭化水素油を接触水素化処理するに当り、使用する触媒が多孔質耐火性酸化物に水素化活性成分を担持させて成り、その特性が(1)平均細孔直径が130～250 Åであり、(2)平均細孔直径±30 Åの直径を有する細孔が全細孔直径±30 Åの直径を有する細孔が全細孔容積の30%以上60%

未満の範囲であり、(3)細孔直径80 Å以下の直径の細孔容積が全細孔容積の13%以下であり、(4)細孔直径350 Å以上の直径の細孔容積が全細孔容積の25%以下であり、(5)触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であることを特徴とする重質炭化水素油の接触水素化処理方法。

3) 重質炭化水素油を複数の反応帯域で接触水素化処理するに当り、第一反応帯域で使用する触媒が多孔質耐火性酸化物に水素化活性成分を担持させて成り、その特性が(1)平均細孔直径が130～250 Åであり、(2)平均細孔直径±30 Åの直径を有する細孔が全細孔容積の30%以上60%未満の範囲にあり、(3)細孔直径80 Å以下の直径の細孔容積が全細孔容積の13%以下であり、(4)細孔直径350 Å以上の直径の細孔容積が全細孔容積の25%以下であり、(5)触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、第二反応帯域以降で使用する触媒の平均細孔直径が第一反応帯域で使用する触媒の平均細孔直径より小さいことを特徴とする重質炭化水素油の接触水素化処理

方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改良された触媒による炭化水素組成物の水素化処理に関する。更に詳しくは、本発明は、触媒の細孔分布が特定された比較的ブロードな分布を有する改良された触媒によりアスファルテンや金属の除去あるいは脱硫を目的とした重質炭化水素油の水素化処理用触媒組成物ならびにそれを用いる水素化処理方法に関する。

(従来の技術と解決しようとする問題点)

アスファルテン及びニッケル、バナジウム等の重金属分を多量に含有する重質炭化水素油(以下、単に重質油という)を水素化処理し、アスファルテン含有量及び重金属含有量が低く、付加価値の高い脱硫された炭化水素油に転換する技術については広範囲に亘り検討がされている。

重質油を水素化処理する際、重質油中に含まれる高濃度のアスファルテンや重金属化合物により、単位触媒量当りのこれら被毒物質の負荷量が多大とな

脱硫では、高分子性コロイドであるアスファルテンや重金属化合物により被毒物質の沈積が顕著になって触媒の活性が低下し、やがて使用に耐えないほどの触媒劣化がもたらされる。このようになった触媒を取り出し、分析してみると、触媒粒子の極く表面層にバナジウム、ニッケルが沈着し表面層の細孔が閉塞し、触媒粒子内部へ反応重質油の拡散ができなくなっている。従って、重質油の水素化処理においてはこのような触媒被毒の原因となるアスファルテンや重金属化合物等の分子構造とその含有率に適合して触媒粒子内部へ重質油の拡散浸透を促すように触媒の細孔分布を調整し成型粒子の型状を改良することが必要となる。

従来、このような欠点を改良する目的で反応器全容積の10～50%に当る前段部分に細孔径の大きい脱金属専用の触媒を充填することも行われた。しかし、この場合最大の欠点は前段触媒の細孔径が大きいため活性表面積が小さくなり、反応器全体としての脱硫能がはじめから低くなることである。

り、触媒の活性は、短期間で急激に低下する。すなわち、重質油中にコロイド粒子として分散しているアスファルテンは、巨大分子のため公知の脱硫触媒では、触媒の粒子内への拡散抵抗が大きくなり、また触媒粒子表面にはコークの生成が顕著になる。このため、触媒の活性は急激に低下して短期間にして反応の進行が妨害される。さらに重質油中のニッケル、バナジウム等の重金属化合物が触媒粒子表面に沈積して触媒被毒、換言すれば活性劣化をいっそう激しいものになっている。このため、触媒の交換が必要となり調達費用は莫大となり場合によっては実質的に重質油の処理が不能となることもある。

公知技術によれば、アスファルテン含有率約2%以下、重金属量が約50ppm以下の比較的良質な重質油を水素化脱硫するに際しては、比較的細孔の小さな約60～110Å程度の細孔群から成る脱硫触媒が用いられているが、アスファルテン含有率が約3%以上、重金属量が約50ppmよりよりはるかに高濃度で含有されている重質油の水素化

この欠点を改良し、細孔径をあまり大きくせずかつ原料油の触媒粒子内部への拡散を保つための専用の拡散通路を触媒粒子内部に配した触媒設計としたものに特公昭47-40683、特開昭54-125192、特開昭57-201533がある。特公昭47-40683は拡散専用100Å～1000Å以上の大口径通路を20～30%以上配すること又他の2つの内容は、拡散専用約500Å以上の大口径通路を全細孔に対し約10～30%とかなりの割合で配しているため金属の沈着が発生しても触媒寿命が延び、かつ脱硫能も改良されている。しかし、この拡散専用の大口径通路そのものは反応活性を持たない単なる空間であり、これらの空間が10～30%も存在することは、反応器中の触媒活性面積を出来るだけ多くするという点で実用面からかけ離れるという難点を有する。

従って、これらの問題点を解決するためにも脱硫性能に優れ、かつ脱金属活性も高い、すなわち脱硫、脱金属の両機能を兼ねそなえた水素化処理用触媒が得られれば極めて有利である。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明者等は、前記難点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、重質油の水素化処理において、触媒の細孔分布が特定された比較的ブロードな細孔分布を有する触媒組成物が触媒の活性を損うことなくかつ金属の沈着に対しても活性が長期に持続すること、多段反応で接触水素化処理するプロセスにおいては、第一反応帯域(第一段水素化処理用)で本発明の触媒を使用した場合、第二反応帯域以降の脱硫(第二段以降の水素化処理用)触媒の活性を損うことなく同様の性能を示すことを見出し本発明を完成させるに至った。

従って本発明の目的は、重質油の接触水素化処理方法において第二段以降の水素化処理用脱硫触媒として用いられる小さな細孔を有する公知の触媒と組み合わせて使用するのに特に適する、硫黄化合物の他に不純物金属の除去およびアスファルテン分の分解をすることに関して重質油の品質改善を促進する場合に長い寿命を有する新規な水素化処理用触媒及びそれを用いる水素化処理方法を

する重質炭化水素油の水素化処理触媒組成物およびそれを用いる水素化処理方法であり、さらに、重質炭化水素油を複数の反応帯域で接触水素化処理するに当り、第一反応帯域で使用する触媒が多孔質耐火性酸化物に水素化活性成分を担持させて成り、その特性が(1)平均細孔直径が $130\sim 250\text{\AA}$ であり、(2)平均細孔直径 $\pm 30\text{\AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積の30%以上60%未満の範囲にあり、(3)細孔直径 80\AA 以下の直径の細孔容積が全細孔容積の13%以下であり、(4)細孔直径 350\AA 以上の直径の細孔容積が全細孔容積の25%以下であり、(5)触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が $3\sim 8\text{ m}^2/\text{m}^3$ であり、第二反応帯域以降で使用する触媒の平均細孔直径が第一反応帯域で使用する触媒の平均細孔直径より小さいことを特徴とする重質炭化水素油の接触水素化処理方法に存する。

本発明において用いられている「全細孔容積」という語は実在する細孔容積を全部測定することは不可能であるので、水銀ボロシメータによる

提供することにある。

本発明の他の目的は、重質油を水素化脱金属するための新規な触媒を提供し、特に不純物金属を堆積させ得る容量が大である新規な触媒及びそれを用いる水素化処理方法を提供することにある。

また本発明の他の目的は、高い脱金属性能を維持しながら重質油のアスファルテン成分を水素化脱硫及び水素化分解する方法(これによりスラッシュ発生を抑制することが出来る)に使用することの出来る新規な触媒及びそれを用いる水素化処理方法を提供することにある。すなわち本発明の要旨は多孔質耐火性酸化物に水素化活性成分を担持させて成り、その特性が(1)平均細孔直径が $130\sim 250\text{\AA}$ であり、(2)平均細孔直径 $\pm 30\text{\AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積の30%以上60%未満の範囲にあり、(3)細孔直径 80\AA 以下の直径の細孔容積が全細孔容積の13%以下であり、(4)細孔直径 350\AA 以上の直径の細孔容積が全細孔容積の25%以下であり、(5)触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が $3\sim 8\text{ m}^2/\text{m}^3$ であることを特徴と

$4225\text{ Kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ (60000 psig)での水銀吸収量をもって全細孔容積とみなしたものである。平均細孔直径の値は、水銀ボロシメータの圧力と触媒による水銀の吸収量との関係を $0\sim 4225\text{ Kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ について求め、 $4225\text{ Kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ における吸収量の $1/2$ の吸収量を示した時の圧力から平均細孔直径を求めたものである。水銀ボロシメータの圧力とそれに対応する細孔径との関係は既に知られている。(水銀の接触角は 130° 、表面張力は $470\text{ dyne}/\text{cm}$ とした。)

本発明を詳細に説明すると本発明の触媒組成物の平均細孔直径は約 $130\sim 250\text{\AA}$ 、好ましくは約 $140\sim 230\text{\AA}$ である。この平均細孔直径が小さすぎると脱硫活性は高くなるが不純物金属の堆積量が増加するに伴い、触媒粒子外表層部の細孔が堆積金属により容易に閉塞し、寿命は短い。又、平均細孔直径が大きすぎると不純物金属の堆積により閉塞することなく粒子内部で高分子量化合物の金属、アスファルテン成分の拡散が可能で脱金属に有効であるが、一方比表面積が小さくなるた

め水素化脱硫活性は低下する。

本発明の触媒組成物の平均細孔直径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔は全細孔容積の約30%以上60%未満、好ましくは約32~58%、さらに好ましくは約35~55%の範囲である。上記に記載の比較的大きな平均細孔直径を有していてもその平均細孔直径の $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔の占める容積が大きすぎる、すなわちシャープに分布していると、大きな細孔が少ないかあるいはまったく含有しないため巨大分子の金属分およびアスファルテン成分の触媒粒子内拡散が不十分で拡散過程が反応律速となり脱金属、アスファルテン成分の分解能が低下する。平均細孔直径の $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔の占める容積が小さすぎると、脱硫活性が低下してしまふ。本発明の触媒組成物ではこのように中程度の大きさの細孔が比較的にブロードに分布しているため小さい細孔で脱硫活性を維持し、かつ脱硫活性を大きく低下させない程度の比較的大きい細孔で金属成分を処理することが可能となる。

本発明の触媒組成物の全細孔容積は好ましくは 0.4 ml/g 以上、特に好ましくは約 $0.5 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ である。全細孔容積の占める割合が少ないと金属保持能力が小さく実用に耐えない。

本発明の触媒組成物は、水素化活性成分を担体に担持した水素化処理用触媒、更に好ましくは元素周期律表第Ⅶb族および／または第Ⅷ族の有効金属成分を多孔質耐火性酸化物より成る担体に担持した水素化処理触媒である。多孔質耐火性酸化物には、アルミナ、シリカ、マグネシア、シリカーマグネシア、ジルコニア、シリカージルコニア、チタニア、シリカーチタニア等が含まれる。好ましい耐火性酸化物はアルミナで通常アルミナ、シリカーアルミナから成る群から選ばれる。水素化脱硫、水素化脱金属、およびアスファルテンの水素化分解を促進する触媒の製造に使用する場合に、転移アルミナ、例えばガンマ・アルミナ、デルタ・アルミナおよびシータ・アルミナが好ましい耐火性酸化物である。多孔質耐火性酸化物が少なくとも約90重量%、さらに好ましくは少なく

本発明の触媒組成物の細孔直径約 80 \AA 以下の直径の細孔容積は全細孔容積の約13%以下であり、好ましくは全細孔容積の約90%を越す容積が約 100 \AA より大である直径の細孔で占められている。この触媒特性により重質油の金属不純物のほとんどの部分を含むアスファルテン成分の活性な触媒位置への拡散が可能となる。

本発明の触媒組成物の細孔直径約 350 \AA 以上の直径の細孔容積は全細孔容積の25%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは約15%以下である。触媒における約 350 \AA 以上の直径の細孔の割合を少なくすることは触媒活性に対する有効表面積を大きくするのに役立つ。

本発明の触媒組成物の触媒粒子の容積に対する外表面積の比は約 $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 好ましくは約 $3.5 \sim 7 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ である。成型粒子の容積に対する外表面積の比が小さいと効果が十分に現われない。又大きすぎると外表面積が大きすぎて成型粒子がかさ高となり、反応器での触媒充填密度が低く、脱硫活性が低下し好ましくない。

とも約95重量%のガンマ・アルミナを含有することが極めて好ましい。

多孔質耐火性酸化物に担持される水素化活性成分は、重質油の水素化処理用触媒の活性金属として公知のものがすべて使用できる。好ましくは、例えばクロム、モリブデン、タングステン等の元素周期律表第Ⅶb族金属およびこれらの化合物のうちの1種ならびに鉄、コバルト、ニッケル、白金等の第Ⅷ族金属である。

上記の触媒は通常の調製法により調製できる。

アルミナ担体は、例えば硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムなどのアルミニウム塩をアンモニアのような塩基で中和し、あるいはアルミン酸ナトリウムのようなアルミン酸塩を酸性アルミニウム塩または酸で中和し、生成したゲルを洗浄、加熱熟成、成型、乾燥、焼成等通常の処理法で処理して調製することができる。

担体は通常当業界でよく知られている方法により成形粒子につくられ、好ましい方法は所望の担体の前駆物質、例えば噴霧乾燥した、または解凍

固したアルミナゲルの如き無機耐火性酸化物ゲルを、所望の寸法および形状の開口を有するダイスを介して押出し、然る後この押出したものを所望長さの押出物に切断することである。

調製された粒子は対称の横断面形状を有し、粒子の平均長さは横断面直径の少くとも2倍である。ここに「横断面直径」とは、粒子の最長軸に垂直にとった横断面上の最も長い寸法を意味するものとする。好ましい耐火性酸化物粒子は円筒形かまたはポリローブ(polylobes)中央領域からの複数個の突起を有する横断面形状を有する。粒子の横断面直径は通常約0.6~3 μm 、好ましくは約1.0~1.7 μm である。

粒子の形状は、触媒成型粒子の容積に対する外表面積の比が約3~8 mm^2/mm^3 、好ましくは約3.5~7 mm^2/mm^3 の範囲のものであれば円柱、三ツ葉、四ツ葉、その他の形状であってもよく特に制限されるものではない。本発明の触媒の製造に当っては、最初担体粒子が最終触媒と同様の細孔容積分布を有するのがよいが、このことは必ずしも必要

プロピオン酸、グルコン酸等の有機酸が使用され、塩基性窒素化合物としては、ヒドラジン、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどが使用される。

次に、好ましくはあらかじめ細孔直径が約130~250 \AA の細孔を実質的に含む触媒又は、担体粒子を前記の方法にて成型しておき、それを適度の粒度の粉体にしてそれを再度成型して、比較的ブロードな細孔分布を発生させる方法である。

多孔質耐火性酸化物への第Ⅵb族金属および/または第Ⅷ族金属成分の担持も常法により行うことができる。例えば担体を水酸化活性成分を含有する溶液中に浸漬したり、担体とこの溶液とを混練したり、担体上へこの溶液を滴下したり、担体を溶液中に浸漬した状態で水酸化活性成分の沈殿剤を加えて担体上に水酸化活性成分を沈着させるなど担体を水酸化活性成分を含有する溶液と接触させて、担体上に水酸化活性成分を担持させることができる。周期律表第Ⅵb族金属と第Ⅷ族金属を併用する場合、どちらを先に担持しても、両者

ではない。ここで注意すべきことは担体粒子にニッケルおよびまたはモリブデン等の活性金属を担持した場合、水銀の接触角が変化するため、一般的に担体粒子よりも10~20 \AA 程度細孔直径が大きな値に移行する傾向となることであり、従って担体粒子の平均細孔直径が希望の値より若干小さくとも以降の含浸、焼成及び触媒製造工程により、ここで必要とされる最終触媒組成物を得ることができる。又、担体粒子の表面積(B.E.T.法により測定)は約100 m^2/g 以上、通常約100~300 m^2/g 、好ましくは約125~275 m^2/g である。

本発明の触媒組成物の特徴である前記の物性を発現させるためには担体製造の際、アルミナゲルに酸及び塩基性窒素化合物を添加するか、またはポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、結晶性セルロースなどの有機成形助剤を添加するか、またはメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコールなどのアルコールを添加することが好ましい。

酸としては硝酸、塩酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、

を同時に担持してもよい。溶液として使用できるニッケルの化合物としては、例えばニッケルの硝酸塩、硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩などがあり、溶液として使用できるモリブデンの化合物としては、例えばパラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸などがある。利用し得る他の金属の化合物も当業者には周知である。こうして処理した後常法により成型、乾燥、焼成等を行なうことが好ましい。乾燥は通常常温ないし約150℃特に約100~120℃で約5時間以上、特に約12~24時間保持するのが好ましく、焼成は通常約350~600℃特に約400~550℃で約3時間以上、特に約12~24時間保持するのが好ましい。アルミナ担体の乾燥および焼成もこの条件で行なってよい。触媒の物理特性を第1表に示す。

第 1 表

	広い範囲	好適範囲	最も好ましい範囲
平均細孔直径 (Å)	130～250	140～230	140～210
平均細孔直径±30 Åの直径を有する細孔が全細孔容積に占める割合 (%)	30～60	32～58	35～55
80 Å以下の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	13以下	11以下	9以下
350 Å以上の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	25以下	20以下	15以下
粒子容積に対する外表面積の比 (m^2/m^3)	3～8	3.5～7	3.5～7

水素化処理触媒は一酸化物として計算して約10重量%まで、通常約2～6重量%の第Ⅵ族金属および/または三酸化物として計算して約30重量%まで、通常約3～28重量%の第Ⅶb族金属を含有する。上記触媒組成物の焼成後触媒中の水素化活性成分は大部分が酸化物、一部単体元素になっていると考えられる。

触媒を硫化形態で使用する場合には、予備硫化法を用いるのが好ましい。しかし、多くの水素化処理用触媒は水素化脱硫における如く、硫黄含有炭化水素の品質を向上するために使用されるので、他の方法として、特に約1.0重量%またはそれ以上の硫黄を含有する炭化水素油を用いて高温高压の条件でそのまま硫化を行うことができる。

本発明が対象とする重質油は、石油原油の常圧蒸留残渣、減圧蒸留残渣、あるいはオイルシェールやタールサンド、ピチューメン等を抽出、改質した合成原油、及びこれら原料油を直接脱硫装置等で処理した脱硫重油、溶剤脱硫装置で処理した脱硫油、石炭液化生成油等及びこれらの残渣油あ

るいはこれらの混合油からなる炭化水素組成物である。これらの重質油には、一般にアスファルテン、重金属、硫黄化合物、窒素化合物等が含まれている。

具体的に例示すれば、比重(D15/4)0.9881、アスファルテン7.12%、Ni 43 ppm、V 110 ppm、硫黄4.31%、窒素3100 ppmの中東産原油(アラビアンヘビー)の常圧蒸留残渣油、あるいは、比重(D15/4)0.9888、アスファルテン8.05%、Ni 30 ppm、V 93 ppm、硫黄4.410%、窒素3000 ppmの同じく中東産原油(カフジ)の常圧残渣油、あるいは又、比重(D15/4)1.03、アスファルテン8.9%、Ni 130 ppm、V 450 ppm、窒素7800 ppmの同じく中東産原油(イラニアンヘビー)の減圧残渣油あるいは又、比重(D15/4)1.004、アスファルテン11.8%、Ni 300 ppm、V 1250 ppm、硫黄5.36%、窒素5750 ppmの南米産油(ボスカン)原油等を挙げることができる。

加えて、比重(D15/4)0.9996、アスファ

ルテン7.9%、Ni 71 ppm、V 250 ppm、硫黄4.8%、窒素3800 ppmの加国アサベスカ産オイルサンド油や比重(D15/4) 1.0078、アスファルテン8.6%、Ni 74 ppm、V 180 ppm、硫黄4.5%、窒素4200 ppmの同じく加国コールドレイク産オイルサンド油、あるいは比重(D15/4) 1.0131、アスファルテン10.2%、Ni 100 ppm、V 470 ppm、硫黄3.4%、窒素6300 ppmのヴェネズエラ国産セロネグロ・オイルサンド油、更には比重(D15/4) 0.8894、アスファルテン0.55%、Ni 1000 ppm、V 3400 ppm、硫黄4.5%、窒素11500 ppmのオーストラリア国産ランドル・オイルシェール油等も例示される。

上記の如く、これら重質油には著しく高濃度のアスファルテン、硫黄化合物、窒素化合物及びニッケル・バナジウム等の重金属化合物が含まれる。

本発明の触媒組成物は炭化水素油の水素化脱硫方法に使用するのが好ましく、特にこの場合該処理により水素化脱金属あるいはアスファルテンの水素化分解の程度も高めることができる。一般に

第一段で使用する触媒の平均細孔直径よりも小さい平均細孔直径を有する触媒で、通常公知の脱硫触媒を用いることができる。通常公知の脱硫触媒は多孔質の耐火性酸化物担体上に、1種または2種以上の水素化活性成分を担持し、平均細孔直径が約110 Å以下、好ましくは約70~90 Åで表面積が出来るだけ大きいものがよい。公知の脱硫触媒には、通常使用される担体が使用できる。好ましくはシリカーアルミナ、アルミナが使用出来、担持金属は通常、元素周期律表第VI b族および/または第VIII族の金属、例えばモリブデン、タングステン、コバルト、ニッケルあるいは鉄等が使用できる。

本発明の水素化処理方法において、第一反応帯域において重質油の金属分、アスファルテン成分を水素化分解し、後段(第二反応帯域以降)の脱硫触媒の保護の役目を果たす。

すなわち、本発明の触媒を前段に充填し、後段に通常の脱硫触媒を充填することにより、与えられた反応器を高効率で活用した方法で重質油の水

素化処理を適当なる反応器において粒子の固定床または流動床として使用し、該反応器に処理すべき油を導入し、高温高压および相当の水素分圧の条件下で処理を施して所望程度の脱硫、脱窒素、アスファルテン分解および脱金属を行う。最も一般的には、触媒を固定床として維持し、油が該固定床を下方に通過するようにする。触媒は、単独の反応器で使用することもでき、さらに連続した幾つかの反応器、例えば本発明の触媒を充填する1個または2個の反応器と1種または2種以上の他の水素化処理用触媒を充填する残りの反応器とを有する多段反応器に使用するのが極めて好ましい。あるいはまた、本発明の触媒を1種または2種以上の他の水素化処理用の触媒と一緒に単一の反応器に充填することができる。

重質油を夫々異った水素化処理触媒を内蔵する単独もしくは2個以上の反応帯域で接触水素化処理するに当り、本発明の触媒組成物は、第一反応帯域にて使用する。

後段(第二反応帯域以降)で使用する触媒は

素化処理を行いうる。本発明の好ましい例としては、少なくとも約50 ppmの全不純物金属を含む炭化水素油を、先ず約260~480℃、好ましくは約310~約460℃の温度および約0.05~3.0 hr⁻¹好ましくは約0.1~1.5 hr⁻¹の液空間速度、水素圧力約45~210 Kg/cm²・G、好ましくは約70~175 Kg/cm²・Gで不純物金属を堆積できる著しい容量を有する前記本発明の触媒と接触させる。ついで、得られた生成物を第二反応帯域で硫黄を除去する。この後段以降により得られる脱硫油は、重質油の供給原料よりも代表的には60%以上、時には85%以上の脱金属率、脱硫率を示す。

(発明の効果)

本発明により得られた触媒組成物は特定の触媒物性を有するため従来の脱硫触媒あるいは脱金属触媒としての両機能を併せ持った優れた二元機能触媒としての性能を示す。このため公知の脱硫触媒に比べ寿命が飛躍的に伸びる。さらに二段の反応帯域を有する接触水素化処理において、第一水

素化処理触媒に本発明の触媒を使用し、第二水素化処理触媒に公知の脱硫触媒を使用することにより、極めて高い脱硫率を示し、かつスラッジ発生の原因となるアスファルテン留分を除去することが出来る。

(実施例)

次に実施例、比較例にて本発明を説明する。なお、実施例、比較例で得た触媒組成物の評価は下記の方法で行った。なお、触媒は原料である重質油を供給するまえに、予備硫化を行い試験に供した。

(水素化脱硫・脱金属の相対活性評価試験)

アラビアンヘビー常圧残油に対する水素化脱硫、脱金属反応の相対活性を内径14mmの固定床式反応管を用い、25日目(反応初期には生成物の硫黄分は少いが日数とともに増加安定するため25日目とした。)の反応生成物の残留硫黄分(wt%)、脱金属率(%)で評価した。

重質油の性状及び試験条件は次の通りである。

重質油(アラビアンヘビー常圧残油)性状

重質油(ボスカン原油)性状

比重 (15/4℃)	0.9994
硫黄分 (wt%)	4.91
窒素分 (wt%)	0.57
粘土 (50℃) (cSt)	5315
流動点 (℃)	+10.0
ニッケル (ppm)	110
バナジウム (ppm)	1200
残留炭素 (wt%)	16.4
アスファルテン (wt%)	12.9
反応温度 (℃)	395
反応圧力 (Kg/cm ² ・G)	105
液空間速度 (hr ⁻¹)	0.5
水素/油比 (Nm ³ /Kg)	1780

(水素化脱硫・脱金属の相対寿命比較)

2段の反応帯域をもつ内径30φの固定床反応管を用い、アラビアンヘビー常圧残油に対する水素化脱硫・脱金属の相対寿命試験を行い、寿命に及ぼす反応温度の影響を調べた。原料油は水素化脱硫・脱金属の相対活性試験で用いたものと同じ

比重 (15/4℃)	0.9881
硫黄分 (wt%)	4.31
窒素分 (wt%)	0.31
残留炭素 (wt%)	13.8
アスファルテン (wt%)	7.12
ニッケル (ppm)	30
バナジウム (ppm)	96

試験条件

反応温度 (℃)	390
反応圧力 (Kg/cm ² ・G)	105
液空間速度 (hr ⁻¹)	0.5
水素/油比 (Nm ³ /Kg)	930

(金属堆積に対する耐久性試験)

アラビアンヘビー常圧残油の代わりに超高金属含有量のボスカン原油を用いて金属堆積に対する耐久性を試験した。耐久性の評価は生成油中の脱硫率が30%まで低下するまでに耐え得た日数(寿命)と堆積金属量により評価した。

ものを用いた。試験条件は、反応圧力145 Kg/cm²・G、液空間速度0.22 hr⁻¹、水素/油比1000 Nm³/Kgとし、生成油中の硫黄含有量が0.3 wt%になるように反応温度を調節した。

又、反応日数200日目の生成油(硫黄濃度0.3 wt%)を減圧蒸留分離して減圧残渣留分(1050 F(566℃)以上)の硫黄濃度を測定した。

さらに反応日数200日目および反応温度390℃到達時の生成油についてそのスラッジ生成量をそれぞれ重油の安定性試験(昭和59年石油学会第3回バンカー重油安定性照合試験報告書)に準拠して比較評価した。生成油を一滴試験紙上に滴下し、100℃×1 hr恒温槽に静置した後、標準スポットを基準にして比較した。

実施例1~3

硝酸アルミニウムAθ(NO₃)₃・9H₂O 2.33 Kgを蒸留水6ℓに溶解させ、この水溶液を攪拌しながら28%アンモニア水2.8 Kgと蒸留水6ℓとの混液に加えた。この時水溶液のpHを9以上に保った。pHが局部的にも低下しないようにAθ

(NO_3)₃ 水溶液をゆっくり加え、そのまま4時間攪拌放置後、生成した懸濁液をろ過した。分別された沈殿物を1N濃度の炭酸アンモニウム水溶液8ℓ中で50℃12時間保持熟成後、冷却し再びろ過脱水した。その後さらに0.2%アンモニア水12ℓで洗浄した。洗浄、分別された沈殿物を、直径1/20インチ(1.25mm)の4つ葉型に押し出し成形して担体を得た。得られた担体にモリブデン酸アンモニウム[(NH_4)₆ $\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]水溶液を含浸してモリブデン成分を担持せしめた。これを空气中120℃で乾燥後、550℃で約5時間加熱した。室温に冷却した後、これに次いでニッケルを担持した。硝酸ニッケル[$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]水溶液に再び浸漬し、これを空气中120℃で乾燥、450℃で約5時間焼成した。水素化活性成分として、 MoO_3 として計算して12.0重量%のモリブデン成分、 NiO として計算して4.0重量%のニッケル成分、残部はγ-アルミナである組成を有する触媒を製造した。

実施例1の触媒は、四つ葉状押し出し成型時に、

実施例2, 3の触媒は円柱成型時にそれぞれ押し出し圧力を調整することにより得た。更に、実施例2, 3の触媒は実施例1における炭酸アンモニウム水溶液中での熟成温度を80℃にした以外は全く同様の方法で得られた。

実施例1～3の触媒の特性を第2表に示す。

第 2 表

触 媒	実施例 1	実施例 2	実施例 3
全細孔容積 (ml/g)	0.58	0.62	0.62
平均細孔直径 (Å)	140	205	176
平均細孔直径±30Åの直径を有する細孔が全細孔容積に占める割合 (%)	37	51	49
80Å以下の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	7.5	0.2	0.4
350Å以上の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	3.1	21.2	12.5
粒子容積に対する外表面積の比 (m ² /m ³)	4.8	3.1	3.1
触媒成型粒子の形 mmφ × mmL	四つ葉 1.3 ¹⁾ × 3.5	円柱 1.3 × 3.5	円柱 1.3 × 3.5

注1) 最大外径

比較例1～5

比較例1～4は実施例1～3と同様な方法で活性成分を担持して調製した。

比較例1は平均細孔径が 110 \AA 、平均細孔直径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に対し占める割合が70%で細孔分布がシャープであり、比較例2は平均細孔径が比較例1の触媒とほぼ同一であるが平均細孔直径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に対し占める割合が40%で細孔分布はブロードである。比較例3は平均細孔径が 170 \AA 、平均細孔直径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に対し占める割合が75%で細孔径は比較的大きく、細孔分布がシャープであり、比較例4は平均細孔径が大きくなるよう調製した触媒である。比較例5は市販の脱硫触媒であり、ガンマ・アルミナ担体に水素化活性成分として MoO_3 として12.4重量%のモリブデン成分、 CoO として3.5重量%のコバルト成分を有する。

比較例1～5の触媒の特性を第3表に示す。

第 3 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
全細孔容積 (ml/g)	0.60	0.58	0.60	0.62	0.50
平均細孔直径 (\AA)	110	110	170	340	62
平均細孔直径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に占める割合 (%)	70	40	75	18	92
80 \AA 以下の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	17.2	21.8	0.3	3.2	87
350 \AA 以上の細孔の全細孔容積に占める割合 (%)	2.9	3.0	6.1	47.6	4.0
粒子容積に対する外表面積の比 (m^2/m^3)	3.1	3.1	3.1	3.1	—
触媒成型粒子の形 $\phi \times L$	円 柱 1.3×3.5	円 柱 1.3×3.5	円 柱 1.3×3.5	円 柱 1.3×3.5	三ツ葉 $1.3^{2)} \times 3.5$

注2) 最大外径

実施例1～3の水素化脱硫・脱金属の相対活性評価試験結果を第4表に金属堆積に対する耐久性試験結果を第5表に示す。

又、水素化脱硫・脱金属の相対寿命試験において、前段触媒として実施例1,2、比較例2,3,4を、後段触媒として比較例5の触媒（市販脱硫触媒）を使用し、それぞれ容積比で30/70 vol %で組み合わせた触媒系の場合について脱硫活性を比較した結果を第1図に示す。さらに水素化脱硫・脱金属の相対寿命比較試験において、200日目の生成油を減圧蒸留し得られた減圧残渣（1050 F（566℃）以上）の硫黄濃度を第6表に、又前述のスポット試験の結果を第7表に示す。

第 4 表

触 媒	生成油の残留硫黄分 (wt %)	脱 金 属 率 (%)
実 施 例 1	1.62	59.0
" 2	2.09	47.5
" 3	1.74	48.2
比 較 例 1	1.47	42.5
" 2	1.53	43.0
" 3	1.80	47.1
" 4	2.37	39.1
" 5	1.12	28.0

第 5 表

触 媒	脱硫率30%に低下するまでの寿命(日)	寿命までの金属堆積量 (g/g触媒)
実 施 例 1	30	0.55
" 2	35	0.54
" 3	31	0.54
比 較 例 1	17	0.26
" 2	21	0.35
" 3	25	0.41
" 4	15	0.23
" 5	6	0.11

第 6 表

組み合わせ触媒 (前段/後段)	減圧残渣の残留硫黄濃度 (wt%)
実施例1/比較例5	0.49
実施例2/比較例5	0.48
比較例2/比較例5	0.64
比較例3/比較例5	0.60
比較例4/比較例5	0.58

第 7 表

組み合わせ触媒 (前段/後段)	200日目の生成油	反応温度390℃ に到達時の生成油
実施例1/比較例5	1	1
実施例2/比較例5	1	1
比較例2/比較例5	3	2または3
比較例3/比較例5	4	3
比較例4/比較例5	5	2

注) (スラッジ量少) 1 ← → 5 (スラッジ量多)

第4表の結果(水素化脱硫・脱金属の相対活性評価試験結果)から生成油の硫黄成分は細孔径の大きさに支配され、細孔径の小さいもの程生成油の残留硫黄濃度は低く、脱硫活性に有利となる。したがって実施例1, 2, 3の触媒は比較例1, 2の触媒に比べて脱硫活性は劣るものの、第一水素化処理触媒(前段用触媒)としての性能として要求される脱金属活性は、比較例1, 2の触媒に比べて高く、比較例3の触媒と同等ないしそれ以上の活性を示した。

平均細孔径が大きく、平均細孔径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に対し占める割合が小さすぎる比較例4の触媒は脱硫、脱金属活性ともに低い。従って実施例1, 2, 3の触媒は後段の脱硫触媒を保護する意味からも、広範囲に分布する重質油中の金属成分を効率よく除去するために好適な細孔径、細孔分布を有しているといえる。

第5表の結果(金属堆積に対する耐久性試験)から実施例1, 2, 3の触媒は高金属含有重質油から不純物金属を著しい量堆積させうる容量を示し

た。

水素化脱硫・脱金属の相対活性評価試験で高い脱硫活性を示した比較例1, 2の触媒は寿命の改善には十分な効果を示さなかった。

実施例1, 2, 3の触媒は平均細孔径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積に対し占める割合の少ない比較例3および平均細孔径の大きい比較例4の触媒に比べて寿命までの金属堆積量が、しく向上した。平均細孔径 $\pm 30 \text{ \AA}$ の直径を有する細孔が全細孔容積の37%、51%である実施例1, 2の触媒と同程度導入した比較例2、平均細孔径を実施例2と同程度にした比較3あるいは、 350 \AA 以上の細孔を全細孔容積の25%以上含む比較例4の触媒はいずれの場合にも寿命の改善には十分な効果を見い出せなかった。しかし、意外にもこれらの構成要件を併せ持った実施例1, 2の触媒にこれほどの優れた効果を出し得たことは発明者にとって予想もしないことであった。第1図の結果から比較例2/比較例5の組み合わせ系触媒は比較例2の触媒の脱硫活性が高いため、初期の反

応温度は低いと200日以降急激に反応温度が上昇し、寿命は短い。比較例4／比較例5の組み合わせ系触媒は脱硫活性が低いためかなり早期に反応温度を高くする必要があり、エネルギーコスト的に不利となる。比較例3／比較例5の組み合わせ系触媒は初期の要求温度は比較的低いと反応日数の経過とともに反応温度が徐々に上昇し400℃に達する日数は短い。本発明の実施例1および実施例2と比較例5の組み合わせ触媒は、金属堆積に対する耐久性が高いため脱硫活性の低下度合が少なく初期の活性を長時間維持することが可能となり、400℃以下の反応温度で長時間に亘り生成油中の硫黄濃度を0.3重量％に保持することが出来、非常に長い寿命を有することが明らかとなった。

本発明の実施例1および実施例2の触媒を用いた組み合わせ触媒においては1050°F(566℃)以上の減圧残査の残油硫黄含有量が少ない。本発明の触媒においては平均細孔径が比較的大きく、かつ細孔分布がブロードであるため平均細孔径以上の細孔が高沸点留分の触媒粒子内部への拡散を

容易ならしめるのに有効に作用していることは、比較例3／比較例5の組み合わせ触媒等が減圧残査留分を処理した場合残留硫黄含有率が多いことでも明らかである。また生成油のスポット試験結果が実施例1,2の触媒を用いた組み合わせ系にのみ良好な結果が得られたことは減圧残査留分の組成中に含まれ、かつ生成油中のスラッジ発生の原因となるアスファルテン成分の除去にも有効であることが示唆される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1,2、比較例2,3または4の触媒組成物を前段に、一般脱硫触媒(比較例5)を後段に使用した場合の二段水素化脱硫を行う相対寿命試験において、反応生成油中の硫黄含有量が0.3wt％になるように反応温度をプロットした図である。

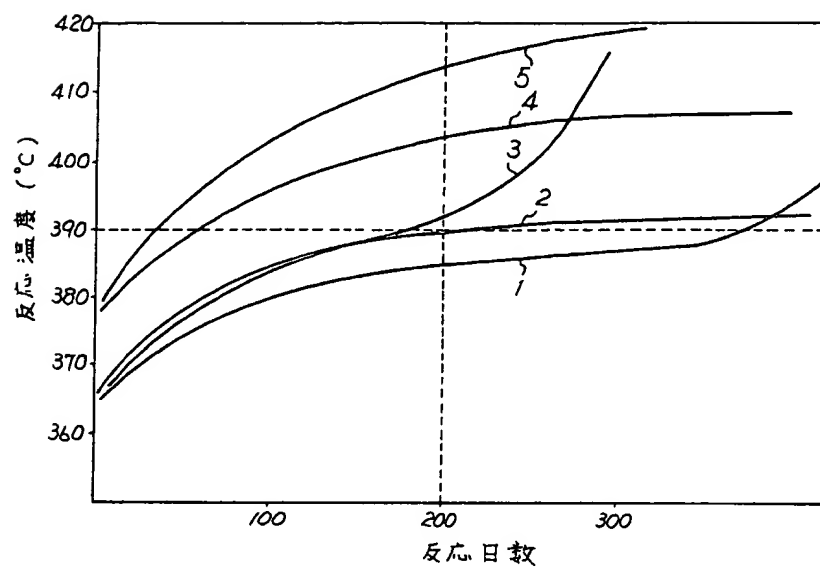
- 1 …… 実施例1／比較例5(容積比30/70)
- 2 …… 実施例2／比較例5(")
- 3 …… 比較例2／比較例5(")
- 4 …… 比較例3／比較例5(")

- 5 …… 比較例4／比較例5(容積比30/70)

特許出願人 コスモ石油株式会社
石油産業活性化センター

代理人 弁理士 加藤 孝

第1図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵C 10 G 45/06
45/08

識別記号

A
A

庁内整理番号

8519-4H
8519-4H

⑦発明者 鈴木 拓雄 埼玉県北本市下石戸下219